

50
А-60



ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи

АКОПЯН ЛИПАРИТ ВОСКАНОВИЧ

ИЗУЧЕНИЕ ПРОДОЛЬНОЙ И ПОПЕРЕЧНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И МАГНИТНОМ ПОЛЕ КОЛЛОИДНОГО
СЕРЕБРА МЕТОДОМ ПРОБНОЙ ЧАСТИЦЫ

Специальность 01.04.17 - Химическая физика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА • 1974

53

541.1

А 60

Работа выполнена в лаборатории Катализа и Газовой
Электрохимии химического факультета МГУ.

Научные руководители:

доктор химических наук Евдокимов В.Б.

кандидат химических наук Кравчинский А.П.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук
профессор Базаров И.П.

кандидат физико-математических
наук Борисякко Н.Н.

Ведущее предприятие: Химико-технологический институт
имени Д.И.Менделеева, кафедра физической химии.

Автореферат разослан "___" _____ 1974 г.

Защита диссертации состоится "___" _____ 1974 г. в _____ час.

на заседании Ученого Совета отделения термодинамики и строе-
ния вещества Химического факультета МГУ по адресу: Москва, В-234,
Ленинские горы, химический факультет МГУ, ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Химического факультета МГУ.

Ученый секретарь
кандидат физико-математических
наук, старший научный сотрудник

(Феокличев Е.М.)

Исследование продольных и поперечных эффектов в раство-
рах электролитов при одновременном действии электрического
и магнитного полей, сопровождающихся переносом массы, заряда
и тепла, является фундаментальной задачей современной физиче-
ской химии.

Актуальность и важность постановки такого рода исследо-
ваний обусловлена тем, что продольные и поперечные эффекты
являются структурно чувствительными. Вместе с тем постановка
такого рода исследований имеет и чисто практическое значение,
так как поперечные эффекты нашли применение в технологии
опреснения растворов электролитов.

Важнейшим поперечным эффектом является эффект Холла.
Попытки обнаружить эффект Холла в растворах электролитов
были сделаны давно, однако только в 1962 г. впервые Евсееву
удалось достаточно надежно установить наличие холловской разно-
сти потенциалов в растворе сернокислой меди и тем дать толчок
дальнейшим экспериментальным и теоретическим исследованиям.

Эффект Холла в растворах макромолекул пока совершенно
не исследован. Между тем именно такие объекты могут быть
особенно интересными.

Первая глава диссертации посвящена анализу литературных
источников, рассмотрены важнейшие экспериментальные и теоре-
тические исследования прежде всего эффекта Холла в растворах
электролитов.

Во второй главе диссертации предложена теория эффекта
Холла в растворах макромолекул и электролитов, которая, как
это показывается в I-ой главе, находится по существу в стадии



становления.

В настоящей работе, используя метод стохастических дифференциальных уравнений, были вычислены средние значения скоростей, дисперсии, плотности токов, электропроводности, термодинамический коэффициент и константа Холла. Было показано, что электропроводности вдоль направления электрического и магнитного поля связаны с электромагнитными подвижностями таким образом

$$\sigma_{\pm}^E = n|e|\left\{ \mu_{\pm}^E + \mu_{\pm}^E \right\}; \quad \sigma_{\pm}^E = n|e|\left\{ \mu_{\pm}^E \frac{\omega_{\pm}}{\beta_{\pm}} - \mu_{\pm}^E \frac{\omega_{\pm}}{\beta_{\pm}} \right\};$$

$$\mu_{\pm}^H = \mu_{\pm}^E \frac{\omega_{\pm}}{\beta_{\pm}}; \quad \mu_{\pm}^E = \mu_{\pm}^c \frac{\beta_{\pm}^2}{\beta_{\pm}^2 + \omega_{\pm}^2}; \quad \mu_{\pm}^D = \pm \frac{a_{\pm}}{\beta_{\pm}}$$

Показано, что электромагнитная подвижность μ^H имеет экстремум по величине магнитного поля. В таблице I приведены значения магнитных полей, отвечающих максимальным значениям μ^H . Вязкость водного раствора приравнивается вязкости воды в температурном интервале от 0 до 50°C, радиусы ионов заимствованы из литературных источников. Из данных таблицы I, например, следует, что максимум μ^H для протона достигается в полях около 300 эрстед и при уменьшении вязкости постепенно уменьшается. Аналогичная картина наблюдается и для других катионов и анионов. Поскольку условие экстремума есть то "большое" поле означает $\omega \gg \omega_{max}$, "малое", напротив, $\omega \ll \omega_{max}$. Так, например, для протона такое "большое" поле будет порядка 1000 эрстед, тогда как для иона лития поле 1000 эрстед еще является малым. С другой стороны, экстремумы для катиона и аниона далеко не всегда совпадают, хотя возможны и такие ситуации. Легко заметить, что константа Холла при всех условиях равна нулю, если равны

Таблица I

Катион	Эф. радиус, Å	H максим., В·10 ²		0,80	0,65	0,50
		1,79	1,31			
H ⁺	0,253	271	198	151	119	98
K ⁺	1,21	1286	948	724	570	470
Ca ²⁺	1,70	1821	1332	1017	801	661
Zn ²⁺	2,36	2528	1850	1412	1112	918
Mg ²⁺	1,99	2131	1560	1191	937	774
[N(C ₂ H ₅) ₄] ⁺	2,79	2989	2187	1669	1314	1085
Анион						
OH ⁻	0,443	474	347	265	208	172
Cl ⁻	1,2	1285	940	718	565	466
F ⁻	1,68	1799	1317	1005	791	653
S O ₄ ²⁻	2,3	2463	1803	1376	1083	894
CH ₃ COO ⁻	2,25	2410	1764	1346	1060	875
2,4,6(N O ₂) ₃ C ₆ H ₂ O ⁻	3,08	3299	2414	1843	1451	1198

электрохимические валентности, радиусы и массы ионов, как, например, для KCl.

Вопрос об экспериментальном определении подвижностей является столь же важным, как и вопрос о температурной и концентрационной зависимости.

Как это следует из теоретических соображений, подвижности в магнитном поле выражаются через электрохимические подвижности. Неизвестными остаются коэффициенты связи со средой, и задача экспериментального определения μ^E и μ^H сводится к определению именно этих коэффициентов. Последние можно определить экспериментально методом пробной частицы. В частности, например, для однородного магнитного поля имеем $\mathcal{D}_\perp/\mathcal{D}_\parallel = \beta^2/(\beta^2 + \omega^2)$, где \mathcal{D}_\perp - коэффициент диффузии, определенный методом пробной частицы в холловском направлении, а \mathcal{D}_\parallel - коэффициент диффузии вдоль магнитного поля. В результате найдем:

$$\mu^H = \mu^E \left(\frac{\mathcal{D}_\perp}{\mathcal{D}_\parallel} \frac{\mathcal{D}_\parallel - \mathcal{D}_\perp}{\mathcal{D}_\perp} \right)^{1/2}$$

Далее, так как $\mathcal{D}_\perp \sim n_\perp$, $\mathcal{D}_\parallel \sim n_\parallel$, то окончательно

$$\mu^E = \mu^0 n_\perp / n_0; \quad \mu^H = \mu^0 \left(n_\perp / n_\parallel \cdot n_\parallel - n_\perp / n_0 \right)^{1/2}$$

Здесь n_\perp - число пересечений заданного и постоянного промежутка пробной частицей в единицу времени в холловском направлении, а n_\parallel - в направлении магнитного поля. Полученные формулы имеют ту особенность, что их можно применять тогда, когда один из носителей заряда относительно больше связан со средой, или, что то же самое, когда пере-

нос осуществляется либо только анионами, либо катионами. В этом последнем случае можно путем прямого эксперимента определить относительные диссипируемые энергии разным направлениям. В частности, например, можно написать (магнитное поле неоднородно!)

$$\mu = \frac{\langle \epsilon_H \rangle - \langle \epsilon_0 \rangle}{\langle \epsilon_\perp \rangle} = \left(\frac{2n_\perp - n_0}{n_\perp} \right) \left(\frac{n_\parallel - n_\perp}{n_\perp} \right)^{-1}$$

Благодаря этому и константа Холла может быть выражена через числа пересечений.

В третьей главе изложены результаты применения метода пробной частицы к определению электромагнитных подвижностей частиц коллоидного серебра.

Основным прибором, использованным в данной работе, была микрокиноустановка МКУ-1. Это оптико-механический прецизионный прибор с набором сменных объективов и окуляров позволяет вести наблюдение микрообъектов в самых разнообразных условиях.

Поскольку нашей задачей было изучение подвижности заряженных пробных частиц в магнитных и электрических полях, необходимо было произвести модернизацию установки МКУ-1 таким образом, чтобы это можно было делать. Для наблюдения и регистрации пробных частиц использовался конденсор темного поля, что позволяло фиксировать эти частицы в виде ярких светящихся точек на темном фоне.

В методе пробной частицы образец находится в специальной оптически шлифованной кювете. Исходным материалом для приготовления кюветы служит предметное стекло толщиной

1-1,1 мм. Диаметр углубления 10 мм, глубина - 100 мк.

Было рассмотрено два возможных варианта работы в магнитном поле. В первом из них объектив, образец и конденсор темного поля помещаются в зазор электромагнита. Эта методика оказалась очень неудобной и непроизводительной. Поэтому были сделаны предварительные эксперименты в измерительной ячейке со встроенным магнитом.

Ковета устанавливается в проеме ячейки и крепится специальными держателями. Держатели одновременно прижимают к противоположным концам цветка термометры (простую и дифференциальную), снабженные специальными теплоемниками. Контроль температуры осуществляется с помощью полуавтоматического потенциометра Р-348 класса 0,002. Через 30 мин. после включения ультратермостата разность температур на противоположных концах цветка, отстоящих друг от друга на 20 мм, равна 0,05°C, чему соответствует температурный градиент в точке наблюдения примерно 0,0025°C/мм, тогда как постоянство температуры поддерживается с точностью ±0,05°C.

Напряжение от регулирующей схемы подведено к двум электродам из платины, которые введены в ячейку через отверстия, просверленные в цветке. Предварительно проводился пробный цикл подсчета числа пересечений по разным направлениям, но в отсутствие внешних полей. Аналогичные циклы измерений проводились также при включении тока через ячейку. Выполнялся следующий цикл измерений: 1) поле и ток равны нулю, 2) +Н; +I; 3) +Н; -I; 4) -Н; -I; 5) -Н; +I. Кроме

того, выполнялся следующий цикл измерений: Н=0 I) +I; 2) -I. Затем I=0 I) +Н; 2) -Н.

Подсчет числа пересечений производился в течение 3-х минут, после чего световой поток, на пути которого до образца помещался тепловой фильтр, автоматически перекрывался заслонкой и наступала пауза, равная также 3 минутам. Результаты, полученные в течение 3-х минут, потом суммировались в 15-минутные, которые затем подвергались статистической обработке. Таким образом, для получения одной контрольной цифры с чистым временем 15 минут необходимо 30 минут, не считая времени для подготовки эксперимента. Каждый цикл измерений состоял из 20 15-минут, для чего необходимо 10 часов, из которых время чистого наблюдения составляло 5 часов.

Для экспериментальной проверки теоретических выводов данной работы необходимо прежде всего изучить движение пробных частиц в отсутствие полей при разных температурах.

С этой целью было выполнено несколько серий независимых измерений при трех температурах 291, 293 и 303°K. Во всех случаях был исследован препарат с содержанием серебра 10 мг/литр с размером частиц 0,5-0,2 мк. Для получения частиц, "однородных" по размеру, использовалась ультрацентрифуга типа "Beckman-3". В поле зрения микроскопа одновременно наблюдалось 3-5 частиц. В качестве примера приведем обработку результатов одного цикла:

Вертикальное пересечение

$$t = 18^{\circ}\text{C} \quad \tau = 15 \text{ мин} \quad \bar{n}_1 = 27$$

n_1	f	$n_1 - \bar{n}_1$	$f(n_1 - \bar{n}_1)$	$f(n_1 - \bar{n}_1)^2$
21	1	-6	-6	36
23	3	-4	-12	48
24	2	-8	-16	18
25	4	-2	-8	16
26	1	-1	-1	1
27	2	0	0	0
28	2	+1	+2	1
29	2	+2	+4	8
30	1	+3	+3	9
31	1	+4	+4	16
34	1	+7	+7	49

$$\Sigma = 20 \quad \Sigma \pm = -23 \quad \Sigma = 202$$

$$\langle n_1 \rangle = 27 - \frac{23}{20} = 25,85; \quad \xi = \pm \sqrt{\frac{202}{19}} = \pm 3,25;$$

$$\sigma = \pm \frac{3,25}{4,47} = \pm 0,72; \quad \langle \bar{n}_1 \rangle = 25,85 \pm 0,72;$$

Подобным образом были обработаны все остальные 33 серии измерений при разных условиях. В обобщенную таблицу 2 сведены данные, полученные при статистической обработке 160 15-минуток.

Таблица 2

T	$\langle n \rangle$	$\langle n_{\perp} \rangle$	$\langle n_{\parallel} \rangle$
291	65.3 \pm 1.8	25.9 \pm 0.7	25.5 \pm 0.9
293	91.0 \pm 1.1	(29,6 \pm 0.8)	27.0 \pm 1.3
298	104.5 \pm 0.6	31.0 \pm 0.3	30.8 \pm 0.5
298	109.6 \pm 0.7		

Полученные данные интересны в том отношении, что с их помощью можно попытаться оценить энергию активации самодиффузии молекул воды по формуле

$$E = R_0 \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} 2,3 \lg \frac{n_1}{n_2}.$$

Используя данные таблицы 2, получим:

$$\langle E_I \rangle = 4.4 \pm 1.1 \text{ ккал/моль}$$

$$\langle E_{II} \rangle = 4.4 \pm 1.1 \text{ ккал/моль}$$

т.е. очень хорошо в рамках этого эксперимента совпадают величины, что еще раз подтверждает вывод об изотропии пространства.

Исследования движения в магнитном поле не отличаются по своему характеру от исследования без магнитного поля. Измерения велись при 298^oK и 303^oK. Полученные результаты можно свести в такую обобщающую таблицу 3.

Таблица 3.

T	$\langle n \rangle$	$\langle n_{\perp} \rangle$	$\langle n_{\parallel} \rangle$
298	104.5 \pm 0.7	-	-
298	104.5 \pm 0.7	-	-
298	103.3 \pm 1.4	34.9 \pm 0.4	34.4 \pm 0.5
303	121.8 \pm 0.3	41.2 \pm 0.2	40.0 \pm 0.3
303	-	-	39.6 \pm 0.7

Оценка разности между $\langle n_{\perp} \rangle$ и $\langle n_{\parallel} \rangle$ с помощью t -критерия показывает, что изотропия пространства в магнитном поле сохраняется. Из данных таблицы 3 получаем, что

$$\langle E_T \rangle = 4.95 \pm 1.1 \text{ ккал/моль}$$

$$\langle E_{II} \rangle = 4.65 \pm 1.1 \text{ ккал/моль}$$

Эти данные, таким образом, полностью совпадают с данными без поля. Отсюда вытекает, что энергия активации самодиффузии молекул воды не зависит от магнитного поля, т.е. под действием магнитного поля структурные свойства воды не меняются.

Результаты теоретического исследования указывают на возможность экспериментального определения электромагнитных подвижностей методом проонной частицы. Задача сводится снова к определению числа пересечений заданного промежутка длины в единицу времени вдоль и поперек направления магнитного поля при наличии электрического тока, проходящего через кванту. Методика исследования и подготовка объектов оставалась прежней, использовалась кванта с платиновыми вводами.

Предварительно был выполнен цикл измерений для определения наиболее выгодных условий измерения. Было установлено, что если измерения ведутся при попеременном изменении направления тока каждые 3 минуты, то образец не меняет свои свойства более 2-х дней. Как и ранее, числа пересечений за каждые 3 минуты сводились затем в 15-минутные и подвергались затем статистической обработке. В таблице 4 сведены результаты всех измерений. Здесь даны значения n_{\perp} и n_{\parallel} при разных комбинациях направления магнитного поля и тока. Везде указывается среднеквадратичная погрешность.

С помощью t -критерия Стьюдента было показано, что измерения при комбинациях H^+J^+ и H^-J^- , а также при комбинациях H^+J^- и H^-J^+ могут быть усреднены между

Таблица 4

$J_{\text{тока}}$	$H = 0$		$H \neq 0$	
	n_{\perp}	n_{\parallel}	n_{\perp}	n_{\parallel}
$J = 0$	$33,45 \pm 2,17$ 33,5	$32,6 \pm 2,2$ 33	$33,3 \pm 2,4$ 33	$J^+ = 0,1$ 186,75 \pm 10,37 15,7 \pm 2,2 16
$J^- = 0,1$	$15,7 \pm 1,6$ 16	$126 \pm 6,93$ 126		$J^- = 0,1$ 198 \pm 9,07 15,55 \pm 1,71 16
$J^+ = 0,1$	$16,85 \pm 2,2$ 17	$125,615 \pm 7,7$ 126		$J^+ = 0,1$ 197 \pm 8,1 16,7 \pm 1,8 17
				$J^- = 0,1$ 186,85 \pm 6,5 187 16,3 \pm 1,18 16

собой, тогда как различие между этими двумя парами является значимым. Предполагалось, что электрохимические подвижности являются постоянными величинами. Результаты вычислений приведены в таблице 5.

Таблица 5

	H^+, J^+	H^+, J^-	H^-, J^+	H^-, J^-
μ^E/μ^0	0,09(1±0,2)	0,09(1±0,2)	0,09(1±0,2)	0,09(1±0,2)
μ^H/μ^0	0,23(1±0,1)	0,27(1±0,1)	0,23(1±0,1)	0,23(1±0,1)

Из полученных данных вытекает, что электромагнитные подвижности меньше (а не больше, как это иногда считалось!) электрохимических подвижностей. При этом подвижности вдоль направления электрического тока составляют примерно 10%, а вдоль направления магнитного поля примерно 30% от электрохимических подвижностей. Вычислить абсолютные подвижности затруднительно ввиду того, что отсутствуют надежные данные относительно электрохимической подвижности частиц коллоидного серебра, в частности их заряда. По грубой оценке электромагнитные подвижности равны

$$\mu^E = 0,035 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{в.сек}, \quad \mu^H = 0,28 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{в.сек}$$

Данные, приведенные в таблице 4, позволяют вычислить относительные диссипируемые энергии просто в электрическом поле ($E \neq 0$; $H = 0$) и в электромагнитном поле ($E \neq 0$; $H \neq 0$).

В таблице 6 приведены значения ω_{\parallel} , ω_{\perp} и ω_0 в предположении, что поле в точке наблюдения является неоднородным.

Таблица 6

	H^+, J^+	H^+, J^-	H^-, J^+	H^-, J^-
$\omega_{\parallel} = \frac{\langle \epsilon_{\parallel}^{\pm} \rangle - \langle \epsilon_0^{\pm} \rangle}{\langle \epsilon_0^{\pm} \rangle}$	-0,91	-0,90	-0,91	-0,91
$\omega_{\perp} = \frac{\langle \epsilon_{\perp}^{\pm} \rangle - \langle \epsilon_0^{\pm} \rangle}{\langle \epsilon_0^{\pm} \rangle}$	-0,73	-0,72	-0,72	-0,72
$\omega_0 = \frac{\langle \epsilon^{\pm} \rangle - \langle \epsilon_0^{\pm} \rangle}{\langle \epsilon_0^{\pm} \rangle}$	-0,87	-0,86		

Знак минус здесь означает, что часть энергии поля движущимися частицами передается тепловому резервуару, т.е. идет на нагревание растворителя. Легко заметить, что при движении в холловском направлении часть энергии отбирается от теплового резервуара, так как $\omega_{\perp} - \omega_0 = +0,15$. Следовательно, включение магнитного поля приводит к подавлению теплового движения в поперечном направлении (и уменьшает диссипацию), тогда как в продольном - увеличивает ее, поскольку $\omega_{\parallel} - \omega_0 = -0,04 < 0$. Сумма коэффициентов $\omega_{\perp} - \omega_{\parallel}$ пропорциональна полной рассеиваемой энергии. Поэтому можно вычислить рассеиваемую энергию уже в долях от полной энергии, а именно

$$\gamma_{\perp} = \alpha_{\perp} / (\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}) = 0,45; \gamma_{\parallel} = \alpha_{\parallel} / (\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}) = 0,55$$

Вместе с тем, можно оценить вклад, даваемый электрическим полем, причем $\gamma_c = \alpha_c / (\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}) = 0,53$. Из этого вытекает, что вклад магнитного поля в сумме составляет 10%

$$\gamma_{\text{полн}}^H = (0,5 - \gamma_{\perp}) + (\gamma_{\parallel} - 0,5) = 0,10$$

при этом 8% энергии электромагнитного поля рассеивается под действием магнитного поля в поперечном направлении и 2% в продольном, так как $\left| \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_c}{\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}} \right| = 0,02$ или 2%.

ВЫВОДЫ

1. Разработана теория эффекта Холла в растворах электролитов (макромолекул), основанная на решении стохастических дифференциальных уравнений. Вычислены средние значения скоростей и дисперсий. Рассмотрен только стационарный случай и функция распределения специально не выписывалась.

2. Вычислены плотности токов, электросопротивление, константа Холла, термодинамический коэффициент, относительно диссипируемые энергии по разным направлениям.

3. Вычислены электромагнитные подвижности ионов в растворе, показано, что они обладают экстремальными свойствами, при этом вместо одного типа подвижности возникает 2 типа подвижностей вдоль и поперек магнитного поля.

4. Показано, что электропроводность электролита является тензором второго ранга. Компоненты этого тензора пропорциональны подвижностям, которые являются четными и нечетными функциями магнитного поля.

5. Показано, что термодинамический коэффициент должен иметь экстремум, который совпадает с экстремумом электро-магнитной подвижности в поперечном направлении. Показано, что константа Холла может проходить через максимум при некотором значении магнитного поля.

Экстремум термодинамического потенциала несколько сдвинут по отношению к максимуму относительной диссипируемой энергии.

6. Рассмотрена возможность применения метода пробной частицы для исследования продольных и поперечных эффектов. Разработана методика эксперимента, сконструирована и изготовлена специальная ячейка для исследования методом пробной частицы.

7. Показано, что коэффициент диффузии в магнитном поле не зависит от направления магнитного поля. Вычислена энергия активации самодиффузии молекул воды и показано, что она так же не зависит от направления магнитного поля.

8. Показано, что электромагнитные подвижности меньше электрохимических подвижностей; произведена оценка абсолютных величин электромагнитных подвижностей, которые оказались равными

$$\mu^i \approx 0,085 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{в.сек};$$

$$\mu^n \approx 0,28 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{в.сек}.$$

Основные материалы диссертации изложены в работах:

1. В.Б.Евдокимов, Л.В.Акопян, Вестник МГУ, "Химия",
476 (1973).
2. Л.В.Акопян, В.Б.Евдокимов, ЭХ, 1852 (1973).
3. Отчет по хоз.договору 48/72 № 73067882.
4. Отчет по хоз.договору 48/73 № 73067882.

Результаты работы были доложены;

1. На юбилейной конференции молодых ученых Химического факультета МГУ в Москве в октябре 1972г.
2. На конференции молодых ученых Химического факультета МГУ в Москве в октябре 1973 г. (2 раза).

ПОДП. К ПЕЧАТИ 1.11.74 г. Л-52805. Ф. 60x80 10
Ф.И.Б.Л. 1.0. ЗАКАЗ 1411. ТИРАЖ 200 ЭКЗ.

ОТРЕПРИНТАНО НА РОТАПРИНТАХ В ТИП. ИЗД. МГУ
МОСКВА, ЛЕНГОРЫ

